

PRODUCTION OF ALPHA-OLEFIN OLIGOMER

Publication number: JP7149675

Publication date: 1995-06-13

Inventor: KAWASHIMA RIICHIRO; NAKAMURA HIROFUMI;
KATSUKI SHUNJI; IWADE SHINJI

Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP

Classification:

- **international:** *B01J31/14; C07B61/00; C07C2/30; C07C11/107;
C08F4/60; C08F4/69; C08G10/00; C10G50/00;
C07B61/00; B01J31/12; C07B61/00; C07C2/00;
C07C11/00; C08F4/00; C08G10/00; C10G50/00;
C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07C11/107;
B01J31/14; C07C2/30; C08F4/69; C08G10/00;
C10G50/00*

- **European:**

Application number: JP19930329669 19931130

Priority number(s): JP19930329669 19931130

[Report a data error here](#)

Abstract of **JP7149675**

PURPOSE: To obtain a process for the production of an alpha-olefin oligomer such as 1-hexene in high yield and selectivity on an industrial scale at a low cost without necessitating complicate operations.

CONSTITUTION: An alpha-olefin is oligomerized by using a chromium-based catalyst consisting of at least a combination of a chromium compound, an amine or a metal amide and an alkylaluminum compound. The alpha-olefin is brought into contact with the chromium-based catalyst in a solvent while preventing the contact of the chromium compound with the alkylaluminum compound. The reaction is carried out by using a reactor having a plurality of different reaction zones.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

特開平7-149675

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 7 C 11/107

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 J 31/14

9280-4H

C 0 7 C 2/30

X 7508-4G

C 0 8 F 4/69

M F G

C 0 8 G 10/00

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全10頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-329669

(22)出願日

平成5年(1993)11月30日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 川島 理一郎

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 中村 宏文

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(72)発明者 香月 俊二

岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
株式会社水島工場内

(74)代理人 弁理士 岡田 敦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 α -オレフィン低重合体の製造方法

(57)【要約】

【目的】煩雑な操作なしで工業的有利に1-ヘキセン等の α -オレフィン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することが出来る α -オレフィン低重合体の製造方法を提供する。

【構成】クロム系触媒を使用した α -オレフィン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて α -オレフィンの低重合を行うに際し、複数の異なる反応ゾーンを有する反応装置を使用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム系触媒を使用した α -オレフイン低重合体の製造方法において、クロム系触媒として、少なくとも、クロム化合物とアミン又は金属アミドとアルキルアルミニウム化合物の組み合わせから成る触媒系を使用し、溶媒中、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフインとクロム系触媒とを接触させて α -オレフインの低重合を行うに際し、当該接触を複数の異なるゾーンで行うことを特徴とする α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項2】アミン又は金属アミド及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に α -オレフイン及びクロム化合物を導入する請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項3】クロム化合物およびアミン又は金属アミドを含む溶液中に α -オレフイン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する請求項1に記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項4】反応装置としてパイプリアクターを使用する請求項1～3の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【請求項5】反応装置として多段混合槽を使用する請求項1～3の何れかに記載の α -オレフイン低重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、 α -オレフイン低重合体の製造方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした α -オレフイン低重合体を高収率かつ高選択率で製造することができる工業的有利な α -オレフイン低重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、エチレン等の α -オレフインの低重合方法として、特定のクロム化合物と特定の有機アルミニウム化合物の組み合せから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、特公昭43-18707号公報には、一般式 MX_n で表され、クロムを含むVIA族の遷移金属化合物(M)とポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド(X)から成る触媒系により、エチレンから1-ヘキセンを得る方法が記載されている。

【0003】また、特開平3-128904号公報には、クロム-ビロリル結合を有するクロム含有化合物と金属アルキル又はルイス酸とを予め反応させて得られた触媒を使用して α -オレフインを三量化する方法が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特公昭43-18707号公報に記載された方法では、1-ヘ

10

20

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

40

【0011】有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、 β -ジケトナート基、 β -ケトカルボキシル基、 β -ケトエステル基およびアミド基などが例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラルキル基など等が挙げられる。無機の基としては、硝酸基、硫酸基などのクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては、酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0012】好ましいクロム化合物は、クロムのアルコキシ塩、カルボキシル塩、 β -ジケトナート塩、 β -ケトエステルのアニオンとの塩、または、クロムハロゲン化物であり、具体的には、クロム(IV)tert-ブトキシド、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナート)、Cr(P_hCOCHCOPh)₃（但し、ここでP_hはフェニル基を示す。）、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(CH₃COCHCOOCH₃)₃、塩化第一クロム、塩化第二クロム、臭化第一クロム、臭化第二クロム、ヨウ化第一クロム、ヨウ化第二クロム、フッ化第一クロム、フッ化第二クロム等が挙げられる。

【0013】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。

【0014】窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルビリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0015】酸素含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム、トリグライム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0016】リン含有化合物としては、ヘキサメチルフォスフォルアミド、ヘキサメチルフォスフォラストリアミド、トリエチルフォスファイト、トリプチルフォスフィンオキシド、トリエチルフォスフィン等が例示される。一方、硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルフォキシド、テトラメチレンスルフォン、チオ

フエン、ジメチルスルフィド等が例示される。

【0017】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体などが挙げられる。具体的には、CrCl₃・3THF、CrCl₃・3dioxane、CrCl₃・(CH₃CO₂n-C₄H₉)、CrCl₃・(CH₃CO₂C₂H₅)、CrCl₃・3(i-C₃H₇OH)、CrCl₃・3[CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂OH]、CrCl₃・3pyridine、CrCl₃・2(i-C₃H₇NH₂)、[CrCl₃・3CH₃CN]・CH₃CN、CrCl₃・3PPh₃、CrCl₂・2THF、CrCl₂・2pyridine、CrCl₂・2[(C₂H₅)₂NH]、CrCl₂・2CH₃CN、CrCl₂・2[P(CH₃)₂Ph]等が挙げられる。

【0018】クロム化合物としては、炭化水素溶媒に可溶な化合物が好ましく、クロムの β -ジケトナート塩、 β -ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種シクロペニタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体などが挙げられる。クロムの各種カルボニル錯体、カルベン錯体、シクロペニタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体としては、具体的には、Cr(CO)₆、(C₆H₆)Cr(CO)₃、(CO)₅Cr(=CCH₃(OCH₃))、(CO)₅Cr(=CC₆H₅(OCH₃))、CpCrCl₂（ここでCpはシクロペニタジエニル基を示す。）、(Cp*CrClCH₃)₂（ここでCp*はペンタメチルシクロペニタジエニル基を示す。）、(CH₃)₂CrC₁等が例示される。

【0019】クロム化合物は、無機酸化物などの担体に担持して使用することも出来るが、担体に担持させずに、他の触媒成分と組み合わせて使用するのが好ましい。すなわち、本発明において、クロム系触媒は、後述する特定の接触態様で使用されるが、斯かる態様によれば、クロム化合物の担体への担持を行わなくとも高い触媒活性が得られる。そして、クロム化合物を担体に担持させずに使用する場合は、複雑な操作を伴う担体への担持を省略でき、しかも、担体の使用による総触媒使用量（担体と触媒成分の合計量）の増大と言う問題をも回避することが出来る。

【0020】本発明で使用するアミンは、1級または2級のアミンである。1級アミンとしては、アンモニア、エチルアミン、イソプロピルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ナフチルアミン等が例示され、2級アミンとしては、ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジベンジルアミン、ビス(トリメチルシリル)アミン、モルホリ

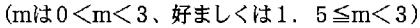
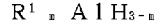
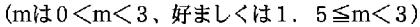
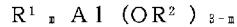
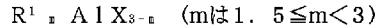
ン、イミダゾール、インドリン、インドール、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシリピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0021】本発明で使用する金属アミドは、1級または2級のアミンから誘導される金属アミドであり、具体的には、1級または2級のアミンとIA族、I IA族、II IB族およびIV B族から選択される金属との反応により得られるアミドである。斯かる金属アミドとしては、具体的には、リチウムアミド、ナトリウムエチルアミド、カルシウムジエチルアミド、リチウムジソプロピルアミド、カリウムベンジルアミド、ナトリウムビス(トリメチルシリル)アミド、リチウムビロライド、カリウムビロライド、カリウムビロライド、カリウムビロジド、アルミニウムジエチルピロライド、エチルアルミニウムジピロライド、アルミニウムトリピロライド等が挙げられる。



【0024】式中、 R^1 及び R^2 は、炭素数が通常1～15、好ましくは1～8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なっていてもよく、 X はハロゲン原子を表し、 m は $0 < m \leq 3$ 、 n は $0 \leq n < 3$ 、 p は $0 \leq p < 3$ 、 q は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。

【0025】上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(2)で示されるトリアルキル※



【0027】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド等が挙げられる。これらの中、ポリマーの副生が少ないと言う点でトリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【0028】本発明においては、上記の各触媒成分から成る触媒系を使用して溶媒中で α -オレフィンの低重合を行う。そして、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させて α -オレフィンの低重合を行うことが重要である。斯かる特定の接触態様により、選択的に三量化反応を行わせ、原料エチレンから1-ヘキセンを高収率で得ることが出来る。

【0029】上記の特定の接触態様は、具体的には、「アミン又は金属アミド」についてアミンを以て表した場合、(1)アミン及びアルキルアルミニウム化合物を

*ニウムトリピロライド等が挙げられる。

【0022】本発明においては、2級のアミン、2級のアミンから誘導される金属アミド又はこれらの混合物が好適に使用される。特には、2級のアミンとしては、ピロール、2, 5-ジメチルピロール、3, 4-ジメチルピロール、3, 4-ジクロロピロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロピロール、2-アシリピロール、ピラゾール、ピロリジン等が例示される。

【0023】本発明において、アルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(1)で示されるアルキルアルミニウム化合物が好適に使用される。

【化1】

… (1)

※アルキルアルミニウム化合物、一般式(3)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(4)で示されるアルコキシアルミニウム化合物、一般式(5)で水素化アルキルアルミニウム化合物などが挙げられる。なお、各式中の R^1 、 X および R^2 の意義は前記と同じである。

【0026】

【化2】

… (2)

… (3)

… (4)

… (5)

含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、(2)クロム化合物およびアミンを含む溶液中に α -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(3)クロム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、アミン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、(4)アルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に α -オレフィン、クロム化合物およびアミンを導入する方法などによって行うことが出来る。そして、上記の各溶液は、通常、反応溶媒を使用して調製される。

【0030】なお、本発明において、「クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない態様」とは、反応の開始時のみならず、その後の追加的な α -オレフィン及び触媒成分の反応器への供給においても斯かる態様が維持されることを意味する。

【0031】クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触する態様でクロム系触媒を使用した場合に α -オレフィンの低重合反応の活性が低くなる理由

は、未だ詳らかではないが、次の様に推定される。

【0032】すなわち、クロム化合物とアルキルアルミニウムを接触させた場合、クロム化合物に配位している配位子とアルキルアルミニウム化合物中のアルキル基との間で配位子交換反応が進行すると考えられる。そして、斯かる反応によって生成するアルキル-クロム化合物は、通常の方法で得られるアルキル-クロム化合物と異なり、それ自身不安定である。そのため、アルキル-クロム化合物の分解還元反応が優先して進行し、その結果、 α -オレフィンの低重合反応に不適当な脱メタル化が惹起され、 α -オレフィンの低重合反応の活性が低下する。

【0033】本発明において、上記の特定の接触は、複数の異なるゾーンで行う。具体的には、反応装置として、パイプリアクター又は多段混合槽を使用する。パイプリアクターは、基本的には、直管またはコイル状もしくはU字型の曲管の一端から反応成分を導入し、他端から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。多段混合槽は、基本的には、直列形式に配置された複数の混合槽の第1槽に反応成分を導入し、順次、後続の槽に移動させ、最終槽から反応生成物を流出させる形式の反応装置である。

【0034】本発明において、パイプリアクターを使用する場合は、直管または曲管の一端から必要な反応成分の内の一部の成分を導入すると共にその途中から残余の成分を導入する。例えば、パイプリアクターの先端からアミン又は金属アミド及びアルキルアルミニウム化合物を導入し、パイプリアクターの途中から α -オレフィン及びクロム化合物を導入する。また、例えば、パイプリアクターの先端からクロム化合物およびアミン又は金属アミドを導入し、パイプリアクターの途中から α -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する。そして、パイプリアクターの使用においては、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させ得る限り、反応成分の導入箇所は2ヶ所に限定されない。

【0035】本発明において、多段混合槽を使用する場合は、例えば、第1槽にアミン又は金属アミド及びアルキルアルミニウム化合物を導入し、第2槽に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する。また、例えば、第1槽にアミン又は金属アミド及びアルキルアルミニウム化合物を導入し、第2槽に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する。そして、多段混合槽の使用においても、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とが予め接触しない様で α -オレフィンとクロム系触媒とを接触させ得る限り、混合槽の数は2槽に限定されない。

【0036】本発明において、原料 α -オレフィンとしては、炭素数が2~3の置換または非置換の α -オレフィンが使用される。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン、3-メ

チル-1-ブテン、4-メチル-1-ペントン等が挙げられる。特に、原料 α -オレフィンとしてエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0037】本発明において、溶媒としては、ブタン、ペタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の直鎖状または脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キレン、エチルベンゼン、メチレン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン等の鎖状塩素化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の塩素化芳香族炭化水素などが使用される。これらは、単独で使用する他、混合溶媒として使用することも出来る。

【0038】また、溶媒として、反応原料の α -オレフィンそれ自体または主原料以外の α -オレフィンを使用することも出来る。溶媒用としては、炭素数が4~30の α -オレフィンが使用されるが、常温で液状の α -オレフィンが特に好ましい。

【0039】特に、溶媒としては、炭素数が4~7の直鎖状飽和炭化水素または脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用することにより、ポリマーの副生を抑制することが出来、更に、脂環式炭化水素を使用した場合は、高い触媒活性が得られると言う利点がある。

【0040】本発明において、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル当たり、通常 0.1×10^{-3} ~5g、好ましくは 1.0×10^{-3} ~2gの範囲とされる。一方、アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.1mmol以上であるが、触媒活性および三量体の選択率の観点から、5mmol以上とするのがよい。そして、上限は、通常50molである。また、アミン又は金属アミドの使用量は、クロム化合物1g当たり、通常0.001当量以上であり、好ましくは0.005~1000当量、更に好ましくは0.01~100当量の範囲とされる。

【0041】本発明においては、クロム化合物(a)、アミン又は金属アミド(b)及びアルキルアルミニウム化合物(c)のモル比(a):(b):(c)が1:2~4:4~6であり、反応温度が70°C以下の条件下に α -オレフィンの低重合を行うのが好ましい。斯かる特定条件の結合により、 α -オレフィン低重合体として、例えば、ヘキセンを90%以上(全生成量に対する割合)の収率で製造することが出来、しかも、ヘキセン中の1-ヘキセンの純度を99%以上に高めることが出来る。

【0042】上記の各触媒成分の好ましいモル比、(a):(b):(c)は、1:2.5~3.5:4.5~5.5であり、好ましい反応温度は、0~60°Cで

ある。一方、反応圧力は、常圧ないし 250 kg/cm^2 の範囲から選択し得るが、通常は、 100 kg/cm^2 の圧力で十分である。そして、滞留時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5～6時間の範囲とされる。また、反応時に水素を共存させるならば、触媒活性および三量体の選択率の向上が認められるので好ましい。

【0043】反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われ、回収された α -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。本発明においては、特に、エチレンから高純度の1-ヘキセンを工業的有利に製造することが出来る。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0045】実施例1

反応装置として、ジャケットの内部に、内径6mm、長さ10.5mの耐圧蛇管を配置し、蛇管の途中（先端から0.5mの位置）に触媒フィート管を備えたパイプリアクターを使用した。パイプリアクターを真空窒素置換した後、ジャケットの内温を100℃に維持した。

【0046】パイプリアクターの先端から、n-ヘプタンを 253 ml/Hr 、ピロールのn-ヘプタン溶液(0.017 mmol/l)を 10 ml/Hr 、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液(0.453 mmol/l)を 10 ml/Hr の速度で連続的に導入し、一方、触媒フィード管から、n-ヘプタンにてスラリー化したクロム(III)-アセチルアセトナート($5.6\text{ mg, 0.0164 mmol/l}$)を 10 ml/Hr の速度で100℃のエチレンと共に連続的に導入した。反応圧力は、エチレン圧により 35 kg/cm^2 とした。各成分の導入速度は、滞留時間が1時間となる様に調節した。パイプリアクターから流出する反応液は、パイプリアクターに接続して別途に配置された耐圧容器に導入した。そして、耐圧容器内の反応液中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0047】耐圧容器の圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー（主としてポリエチレン）を分離除去して α -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表1に示した。

【0048】実施例2～12

表1～3に示す条件を採用した以外は、実施例1と同様の操作によって反応を行った。但し、実施例12においては、ピロールの代わりに2,5-ジメチルピロールを使用した。結果を表1～3に示す。

【0049】実施例13

実施例1において、エチレンとクロム系触媒との接触方

法を変更するため、パイプリアクターの先端から、n-ヘプタンを 253 ml/Hr 、クロム(III)（2-エチルヘキサノエート）のn-ヘプタン溶液($107.6\text{ mg, 0.226 mmol/l}$)を 10 ml/Hr 、2,5-ジメチルピロールのn-ヘプタン溶液(0.012 mmol/l)を 10 ml/Hr の速度で連続的に導入し、触媒フィード管から、トリエチルアルミニウムのヘプタン溶液(0.037 mmol/l)を 10 ml/Hr の速度で $100\text{ }^\circ\text{C}$ のエチレンと共に連続的に導入した以外は、実施例1と同様の操作によって反応を行った。結果を表4に示す。

【0050】実施例14～17

反応装置として、2.4リットル（液量1リットル）のオートクレーブを2基直列に配置し、オートクレーブの間をオーバーフロー管で接続した多段混合槽を使用した。 $150\text{ }^\circ\text{C}$ の乾燥器で加熱乾燥して各オートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。第1のオートクレーブに、n-ヘプタンを 970 ml/Hr 、ピロールのn-ヘプタン溶液(0.124 mmol/l)を 10 ml/Hr 、トリエチルアルミニウムのn-ヘプタン溶液(0.200 mmol/l)を 10 ml/Hr の速度で連続的に導入し、得られた混合溶液を第2のオートクレーブにオーバーフローさせた。同時に、第2のオートクレーブに、n-ヘプタンにてスラリー化したクロム(III)-アセチルアセトナート($14\text{ mg, 0.042 mmol/l}$)を 10 ml/Hr の速度でエチレンと共に連続的に導入した。反応条件は、表4～5に示す条件を採用した。反応圧力は、エチレン圧により調節し、滞留時間は、各成分の導入速度で調節した。第2オートクレーブのオーバーフロー管から流出する反応液は、オーバーフロー管に接続して別途に配置された耐圧容器に導入した。そして、耐圧容器内の反応液中にエタノールを圧入して反応を停止した。

【0051】耐圧容器の圧力を解除して脱ガスを行った後、濾過機によって反応液中の副生ポリマー（主としてポリエチレン）を分離除去して α -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表4～5に示す。

【0052】比較例1

$150\text{ }^\circ\text{C}$ の乾燥器で加熱乾燥した 300 ml のオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。このオートクレーブには破裂板を備えた触媒フィード管を取り付けておいた。n-ヘプタン(44 ml)、ヘプタンにて液化したクロム(III)2-エチルヘキサノエート(10 mg, 0.021 mmol)、トリエチルアルミニウム(0.400 mmol)のn-ヘプタン溶液をオートクレーブの胴側に仕込み、一方、触媒フィード管に2,5-ジメチルピロール(0.0650 mmol)のヘプタン溶液を仕込んだ。n-ヘプタンの全量は 50 ml であった。

【0053】先ず、オートクレーブを100℃に加熱し、次いで、100℃でエチレンを触媒フィード管より導入した。エチレン圧により破裂板が破裂し、2, 5-ジメチルピロールがオートクレーブ胴側に導入されてエチレンの低重合が開始された。全圧が35Kg/cm²となる迄エチレンを導入し、その後、全圧を35Kg/cm²に、温度を100℃に維持した。1時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。以降、実施例1と同様の操作を行って α -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表5に示した。

【0054】比較例2

<Cr化合物Aの製造> NaH 0.815g (2.0, 3mmol) にTHF 15mLを加え、THF 5mLに溶解したピロール 1.4mL (2.0mmol) を滴下した。室温で1時間攪拌した後、得られた溶液をTHF 20mLに懸濁したCrCl₂ 1.23g (10mmol) に滴下した。滴下後、THF 5mLを加え、20時間加熱還流した。沈殿を濾別した後、濾液にペンタン 100mLを加え、5℃で静置した。生成した沈殿を濾別、乾燥し、暗緑色の粉末 0.506gを得た。この粉末の各元素含有量は、Cr: 19.1%, C: 52.3%, H: 5.4%, N: 11.6%であった。

【0055】150℃の乾燥器で加熱乾燥した300mLのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空空素置換した。このオートクレーブに、n-ヘプタン (44mL)、トリエチルアルミニウム (0.120mmol) のn-ヘプタン溶液、ヘプタンにてスラリー化した上記のCr化合物A (10mg) を仕込み、90℃で30分間熱処理した後エチレンを導入した。n-ヘプタンの全

10

20

30

体量は50mLであった。その後、全圧を35Kg/cm²に、温度を100℃に維持した。0.5時間後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。以降、実施例1と同様の操作を行って α -オレフィン低重合体を回収した。ガスクロマトグラフによる α -オレフィン低重合体の組成分析の結果などを表5に示した。

【0056】各表中、溶媒種類の「HP」はn-ヘプタン、「CHX」はシクロヘキサンを表し、Cr化合物種類の「Cr-1」はクロム(III)アセチルアセトナート、「Cr-2」はクロム(III) (2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート)、「Cr-3」はクロム(III) 2-エチルヘキサノエート、「Cr-4」はCrCl₃ · 3pyridine、「Cr-5」は(CO)₅Cr (=CCH₃ (OCH₃))、「Cr-A」は比較例2で合成したクロム化合物を表す。

【0057】また、各表中、「接触方法A」は、アミン(ピロール)及びアルキルアルミニウム化合物を含む溶液中に α -オレフィン及びクロム化合物を導入する方法、「接触方法B」は、クロム化合物およびアミン(ピロール)含む溶液中に α -オレフィン及びアルキルアルミニウム化合物を導入する方法、「接触方法C」は、クロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを加熱処理後に α -オレフィンと接触させる方法を表し、触媒効率の単位は、g- α -オレフィン/1g-クロム化合物、触媒活性の単位は、g- α -オレフィン/1g-クロム・Hrである。

【0058】

【表1】

	実施例			
	1	2	3	4
溶媒種類	HP	HP	HP	HP
Cr化合物種類	Cr-1	Cr-1	Cr-1	Cr-1
Cr化合物量 (mg/Hr)	56	56	56	56
Cr化合物量 (mmol/Hr) (a)	0.164	0.164	0.164	0.164
ピロール量 (mmol/Hr) (b)	0.170	0.340	0.510	0.283
Et ₂ Al 量 (mmol/Hr) (c)	4.530	4.530	4.530	2.260
触媒成分モル比(a:b:c)	1:1:28	1:2:28	1:3:28	1:2:14
反応温度 (℃)	100	100	100	100
エチレン圧 (Kg/cm ²)	35	35	35	35
滞留時間 (Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
接触方法	A	A	A	A
<生成物量 (g/Hr)>	90.6	87.2	83.2	80.4
<組成分布 (wt%)>				
C ₄	6.0	6.3	6.0	4.5
C ₆ 全体	45.8	45.2	48.6	47.6
C ₆ 中の1-hexen 含量 (wt%)	94.7	94.2	93.3	94.3
C ₈	8.0	7.8	7.3	5.5

	(8)			特開平7-149675
13				14
C ₁₀₋₂₀	26.2	27.9	22.3	17.7
C ₂₂₋₃₀	6.5	6.7	6.7	6.4
Wax	2.6	2.9	3.4	12.7
副生PE	4.9	3.2	5.7	5.6
<触媒効率>	1595	1546	1465	1419
<触媒活性>	10743	10382	9863	9526

【0059】

* * 【表2】

	実施例			
	5	6	7	8
溶媒種類(量:ml)	HP	HP	HP	CHX
Cr化合物種類	Cr-2	Cr-3	Cr-3	Cr-3
Cr化合物量(mg/Hr)	5.6	5.7	5.7	5.7
Cr化合物量(mmol/Hr)(a)	0.096	0.119	0.119	0.119
ビロール量(mmol/Hr)(b)	0.283	0.283	0.368	0.368
Et ₃ Al量(mmol/Hr)(c)	2.260	2.260	2.260	2.260
触媒成分モル比(a:b:c)	1:3:24	1:2:19	1:3:19	1:3:19
反応温度(℃)	100	100	100	100
エチレン圧(Kg/cm ²)	35	35	35	35
滞留時間(Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
接触方法	A	A	A	A
<生成物量(g/Hr)>	55.5	36.8	41.3	67.4
<組成分布(wt%)>				
C ₄	10.8	9.0	10.1	16.5
C ₆ 全体	58.6	68.7	61.4	50.0
C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%)	92.2	92.6	92.5	92.4
C ₈	8.8	7.0	8.2	11.4
C ₁₀₋₂₀	20.4	13.4	19.5	21.8
C ₂₂₋₃₀	1.0	0.9	0.8	0.4
Wax	0.1	0.0	0.1	0.1
副生PE	0.3	1.0	0.8	0.2
<触媒効率>	976	648	736	1189
<触媒活性>	11355	6005	6793	10995

【0060】

【表3】

	実施例			
	9	10	11	12
溶媒種類	HP	HP	HP	HP
Cr化合物種類	Cr-3	Cr-4	Cr-5	Cr-3
Cr化合物量(mg/Hr)	5.7	5.7	5.7	5.7
Cr化合物量(mmol/Hr)(a)	0.119	0.142	0.113	0.119
ビロール量(mmol/Hr)(b)	0.368	0.425	0.340	0.368
Et ₃ Al量(mmol/Hr)(c)	23.50	2.890	2.260	2.260
触媒成分モル比(a:b:c)	1:3:198	1:3:20	1:3:20	1:3:19
反応温度(℃)	100	100	60	100
エチレン圧(Kg/cm ²)	35	35	35	35
滞留時間(Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
接触方法	A	A	A	A

	15	16	
<生成物量(g/Hr)>	75.3	41.9	10.7
<組成分布(wt%)>			152.8
C ₄	13.0	4.6	8.3
C ₆ 全体	66.9	71.8	81.0
C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%)	93.1	92.9	94.5
C ₈	7.7	4.9	3.7
C ₁₀₋₂₀	11.7	16.5	7.0
C ₂₂₋₃₀	0.1	0.6	0.0
Wax	0.1	0.1	0.0
副生PE	0.5	1.6	0.1
<触媒効率>	1335	742	387
<触媒活性>	12335	5683	1869
			25019

【0061】

* * 【表4】

	実施例			
	13	14	15	16
溶媒種類	HP	HP	HP	HP
Cr化合物種類	Cr-3	Cr-3	Cr-3	Cr-3
Cr化合物量 (mg/Hr)	5.7	200	200	200
Cr化合物量 (mmol/Hr)(a)	0.119	0.420	0.420	0.420
ビロール量 (mmol/Hr)(b)	0.368	1.244	1.244	1.244
Et ₂ Al 量 (mmol/Hr)(c)	2.260	2.000	2.000	2.000
触媒成分モル比(a:b:c)	1:3:19	1:3:5	1:3:5	1:3:5
反応温度 (℃)	100	60	40	30
エチレン圧 (kg/cm ²)	35	35	35	35
滞留時間(Hr)	1.0	1.0	1.0	1.0
接触方法	B	A	A	A
<生成物量(g/Hr)>	184.0	57.4	41.8	45.2
<組成分布(wt%)>				
C ₄	2.3	2.4	3.3	4.5
C ₆ 全体	71.6	90.5	92.1	89.0
C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%)	92.7	99.2	99.5	99.4
C ₈	1.5	2.2	2.9	3.6
C ₁₀₋₂₀	18.8	4.6	1.3	1.8
C ₂₂₋₃₀	5.7	0.1	0.1	0.1
Wax	0.1	0.1	0.0	0.0
副生PE	0.0	0.3	0.5	1.1
<触媒効率>	3250	285	211	220
<触媒活性>	30111	2761	2015	2176

【0062】

【表5】

	実施例		比 較 例
	17	1	
溶媒種類 (量:ml)	HP	HP(50)	HP(50)
Cr化合物種類	Cr-3	Cr-3	Cr-A
Cr化合物量 (mg/Hr)	200	10	10
Cr化合物量 (mmol/Hr)(a)	0.420	0.021	-
ビロール量 (mmol/Hr)(b)	1.659	0.065	-

17

18

Et ₂ Al 量(mmol/Hr)(c)	2.000	0.400	0.120
触媒成分モル比(a:b:c)	1:4:5	1:3:19	—
反応温度 (°C)	60	100	100
エチレン圧(Kg/cm ²)	35	35	35
滞留時間(Hr)	1.0	1.0	1.0
接触方法	A	C	C
<生成物量(g/Hr)>	41.5	0.7	0.5
<組成分布(wt%)>			
C ₄	1.1	3.0	8.5
C ₆ 全体	92.6	85.8	78.5
C ₆ 中の1-hexen 含量(wt%)	99.6	90.6	85.0
C ₈	2.5	1.3	0.1
C ₁₀₋₂₀	3.1	8.4	0.1
C ₂₂₋₃₀	0.1	0.5	0.0
Wax	0.0	0.0	0.0
副生PE	0.5	1.2	4.9
<触媒効率>	213	79	62
<触媒活性>	2011	724	631

【0063】

【発明の効果】以上説明した本発明によれば、煩雑な操作なしで工業的有利に1-ヘキセン等のα-オレフィン

20 の低重合物を高収率かつ高選択率で製造することが出来る。よって、本発明の工業的価値は顯著である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 C 1 0 G 50/00 6958-4H
 // C 0 7 B 61/00 3 0 0

(72) 発明者 岩出 慎二
 岡山県倉敷市潮通三丁目10番地 三菱化成
 株式会社水島工場内